

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 575 931 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93109861.0**

(51) Int. Cl.⁵: **C08F 265/06**, C08F 291/00,
C09D 151/00

(22) Anmeldetag: **21.06.93**

(30) Priorität: **25.06.92 DE 4220807**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.12.93 Patentblatt 93/52

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Porsch, Bettina, Dr.**
Brucknerstrasse 23
D-6719 Eisenberg(DE)
Erfinder: **Renz, Hans, Dr.**
Gartenstrasse 45
D-6701 Meckenheim(DE)

(54) **In Zweistufenfahrweise hergestellte Vinylpolymerisate und ihre Verwendung als Lackbindemittel.**

(57) Vinylpolymerisat, erhältlich durch Polymerisation von Vinylmonomeren in mindestens zwei Stufen, wobei in der ersten Stufe 5 bis 95 Gew.-% der Vinylmonomeren in einem organischen Lösungsmittel oder in Substanz polymerisiert werden und in der zweiten Stufe 5 bis 95 Gew.-% der Vinylmonomeren in Gegenwart des in der ersten Stufe erhaltenen Vinylpolymeren ebenfalls in einem organischen Lösungsmittel oder in Substanz polymerisiert werden, mit der Maßgabe, daß die Polymerisation in der zweiten Stufe unter Bedingungen durchgeführt wird, bei denen sich für die Vinylmonomeren der zweiten Stufe in Abwesenheit des in der ersten Stufe erhaltenen Vinylpolymeren ein gegenüber dem Vinylpolymeren der ersten Stufe um mindestens 1000 höheres mittleres Molekulargewicht M_n ergibt.

EP 0 575 931 A2

Die vorliegende Erfindung betrifft Vinylpolymerisate, erhältlich durch Polymerisation von Vinylmonomeren in mindestens zwei Stufen, wobei in der ersten Stufe 5 bis 95 Gew.-% der Vinylmonomeren in einem organischen Lösungsmittel oder in Substanz polymerisiert werden und in der zweiten Stufe 5 bis 95 Gew.-% der Vinylmonomeren in Gegenwart des in der ersten Stufe erhaltenen Vinylpolymeren ebenfalls in einem organischen Lösungsmittel oder in Substanz polymerisiert werden, mit der Maßgabe, daß die Polymerisation in der zweiten Stufe unter Bedingungen durchgeführt wird, bei denen sich für die Vinylmonomeren der zweiten Stufe in Abwesenheit des in der ersten Stufe erhaltenen Vinylpolymeren ein gegenüber dem Vinylpolymeren der ersten Stufe um mindestens 1000 höheres mittleres Molekulargewicht M_n ergibt.

Härtbare Bindemittel, sind von großer Bedeutung für die industrielle Lackierung, z.B. für die Serienlackierung von Automobilen und Haushaltsgeräten. Geeignete Bindemittel sind z.B. selbst- oder fremdvernetzende Acrylatpolymere, welche durch Polymerisation in organischer Lösung hergestellt werden. Um die Lösungsmittelmenge im Lack möglichst gering zu halten, sind Lösungen mit hohen Feststoffgehalten solcher Acrylatpolymeren wünschenswert.

Hohe Feststoffgehalte sind möglich, wenn die Acrylatpolymeren nur ein geringes Molekulargewicht aufweisen. Daraus formulierte "high solids"-Lacke sind z.B. aus der EP-A-225 808 und der EP-A-225 809 bekannt. Nachteilig bei diesen bisher bekannten high solids-Lacken ist jedoch die mangelnde Härte der damit hergestellten Beschichtungen.

Aus der EP-A-95 627 ist bekannt, Acrylatpolymere in 2-Stufenfahrweise herzustellen, um anwendungstechnische Eigenschaften der Bindemittel zu optimieren.

Die Polymerisate der beiden Stufen werden dabei so gewählt, daß sie bei getrennter einstufiger Herstellung im Gemisch ein Zweiphasensystem ausbilden würden. Auch mit diesem Verfahren kann die gewünschte Kombination aus hohem Feststoffgehalt der Bindemittellösungen und hoher Härte der erhaltenen Beschichtungen nicht erreicht werden. Lediglich in Beispiel 2 in EP 95 627 ist die Temperatur in der 1. Stufe höher als in der 2. Stufe.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren daher Vinylpolymerisate, die, insbesondere aufgrund ihrer geringen Viskosität für Bindemittellösungen bzw. Lacke mit hohem Feststoffgehalt geeignet sind und Beschichtungen mit hoher Härte ergeben.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Vinylpolymerisate, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Lackbindemittel gefunden.

Die Polymerisation der Vinylmonomeren in den einzelnen Stufen erfolgt durch Substanz- oder bevorzugt Lösungspolymerisation.

Bei der Lösungspolymerisation wird die Polymerisation der Vinylmonomeren in einem Lösungsmittel durchgeführt. Sowohl die Vinylmonomeren als auch das erhaltene Vinylpolymerisat sind in dem Lösungsmittel löslich.

Als Lösemittel können übliche inerte Lösemittel für die Lösungspolymerisation eingesetzt werden. Bevorzugt eignen sich solche organischen Lösemittel, die dann später auch in den fertigen Überzugsmitteln eingesetzt werden. Beispiele für solche Lösemittel sind: Glykolether, wie Ethylenglykoldimethylether; Glykoletherester, wie Ethylglykolacetat, Butylglykolacetat, 3-Methoxy-n-butylacetat, Butyldiglykolacetat, Methoxypropylacetat; Ester, wie Butylacetat, Isobutylacetat, Amylacetat; und Ketone, wie Methylethylketon, Methylisobutylketon, Diisobutylketon, Cyclohexanon, Isophoron. Aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Xylol, Solvesso® 100 (aromatische Kohlenwasserstoffgemische von vorwiegend C_1 - C_4 -Alkylbenzolen) und aliphatische Kohlenwasserstoffe werden vorzugsweise im Verschnitt mit den oben genannten Lösemitteln eingesetzt.

Die radikalische Polymerisation kann thermisch und/oder in Gegenwart eines geeigneten Initiators durchgeführt werden.

Geeignete Initiatoren sind vorzugsweise in den Vinylmonomeren oder dem Lösungsmittel löslich. Genannt seien z.B. Azoverbindungen oder Peroxide wie tertiär-Butylperbenzoat, tertiär-Butylperoktoat, tertiär-Butylperpivalat oder di-tertiär-Butylperoxid.

Das Molekulargewicht der Vinylpolymerisate kann in bekannter Weise durch Zusatz von Reglern, insbesondere von Mercaptanen, Wahl der Polymerisationstemperatur oder Initiatormenge eingestellt werden (Houben-Weyl, Methoden der Org. Chemie, 4. Aufl., Band 14/1, S. 24-255, 1961). Mit steigender Temperatur, zunehmender Menge an Regler oder Initiator nimmt das Molekulargewicht der Vinylpolymerisate bekannterweise ab.

Die erfindungsgemäßen Vinylpolymerisate sind erhältlich durch Polymerisation in mindestens zwei Stufen, vorzugsweise in zwei Stufen.

Bei der Polymerisation der Vinylmonomeren der ersten Stufe kann z.B. so verfahren werden, daß ein Teil der Vinylmonomeren und/oder des Lösungsmittels vorgelegt werden und die verbleibende Menge der Vinylmonomeren und des Lösungsmittels zusammen mit der notwendigen Initiatormenge während der

Polymerisation zudosiert werden.

Vorzugsweise werden die Vinylmonomeren der ersten Stufe bis zu mindestens 70 %, vorzugsweise mindestens 95 % auspolymerisiert.

Die Polymerisation der Vinylmonomeren der zweiten Stufe wird in Gegenwart des in der ersten Stufe erhaltenen Vinylpolymerisats durchgeführt.

Geeigneterweise werden die Vinylmonomeren, sowie noch notwendige Mengen Lösungsmittel und Initiator einer Vorlage zudosiert, welche das gelöste Vinylpolymer der 1. Stufe enthält. Insbesondere wird als Vorlage die direkt nach Beendigung der Polymerisation in der 1. Stufe erhaltene Reaktionslösung verwendet.

Die Polymerisation der Vinylmonomeren in der zweiten Stufe wird derart vorgenommen, daß ein entsprechend in der Abwesenheit der ersten Stufe hergestelltes Vinylpolymerisat ein mittleres Molekulargewicht M_n aufweist, das um mindestens 1000, vorzugsweise mindestens 3000, insbesondere bevorzugt mindestens 5000 höher ist als das Vinylpolymerisat der ersten Stufe.

Das mittlere Molekulargewicht M_n der ersten Stufe liegt vorzugsweise zwischen 500 und 20 000, besonders bevorzugt zwischen 500 und 5000.

Die Polymerisation der Monomeren der zweiten Stufe wird so vorgenommen, daß das mittlere Molekulargewicht M_n bei angenommener Polymerisation in Abwesenheit des Vinylpolymerisats der 1. Stufe vorzugsweise zwischen 2000 und 100 000, besonders bevorzugt zwischen 3000 und 20 000 liegt.

Bei der Polymerisation der Vinylmonomeren der zweiten Stufe in Gegenwart der ersten Stufe kann es insbesondere auch zu Pfropfpolymerisaten kommen.

Das nach Beendigung der zweiten Stufe erhaltene Vinylpolymerisat weist daher im allgemeinen nicht eine rein bimodale Verteilung auf, wie sie genau den mittleren Molekulargewichten der getrennt hergestellten einzelnen Stufen entsprechen würde. Die Molekulargewichtsverteilung des Vinylpolymerisats zeigt im allgemeinen ein deutliches Maximum bei tieferen Molekulargewichten, welches weitgehend der 1. Stufe entspricht. Zu höheren Molekulargewichten können mehrere Nebenmaxima auftreten, welche eine insgesamt breite Molekulargewichtsverteilung bewirken.

Im Gegensatz zu Polymerisaten, die entweder niedermolekular und eng verteilt oder hochmolekular und breit verteilt sind, ist bei den erfindungsgemäßen Vinylpolymerisaten ein niederes Molekulargewicht mit einer deutlich breiteren Verteilung charakteristisch.

Das mittlere Molekulargewicht M_n des nach der zweiten Stufe erhaltenen Vinylpolymerisats beträgt vorzugsweise 2000 bis 40 000 und besonders bevorzugt 3000 bis 15 000. Die Molekulargewichtsverteilung des Vinylpolymerisats liegt insbesondere zwischen Werten M_w/M_n (Gewichtsmittel des Molekulargewichts/Zahlenmittel des Molekulargewichts) von 3,0 bis 12,0, besonders bevorzugt 3,0 bis 7,0.

Die Polymerisationsbedingungen in den beiden Stufen zur Einstellung des Molekulargewichts unterscheiden sich insbesondere in der Polymerisationstemperatur.

Die Polymerisationstemperatur in der ersten Stufe liegt vorzugsweise zwischen 130 und 250 °C, besonders bevorzugt zwischen 170 und 210 °C.

Die Polymerisationstemperatur in der zweiten Stufe liegt vorzugsweise zwischen 80 und 200 °C, besonders bevorzugt zwischen 120 und 160 °C, wobei die Polymerisationstemperatur in der 1. Stufe um mindestens 10, vorzugsweise mindestens 25 °C, ganz besonders bevorzugt um mindestens 40 °C höher ist als in der 2. Stufe.

Der Anteil der Vinylmonomeren, die in der ersten Stufe polymerisiert werden, beträgt 5 bis 95 Gew.-%, derjenigen in der zweiten Stufen ebenfalls 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Vinylpolymerisat.

Vorzugsweise werden in der 1. Stufe 35 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 65 bis 80 Gew.-% der Vinylmonomeren und in der zweiten Stufe 10 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 35 Gew.-% der Vinylmonomeren polymerisiert.

Die Zusammensetzung der Vinylmonomeren in den einzelnen Stufen kann gleich oder verschieden sein.

Bei den Vinylmonomeren kann es sich z.B. vorwiegend um Alkylester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkylrest, Vinylester von 1 bis 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigte Nitrile mit 3 bis 6 C-Atomen oder Vinylhalogenide oder Gemische dieser Monomere handeln.

Insbesondere im Hinblick auf eine Verwendung als Lackbindemittel handelt es sich bei dem Vinylpolymerisat vorzugsweise um ein Polyacrylat, welches sich zusammensetzt aus

- a) 10 bis 100 Gew.-% C_1 - C_{20} -Alkyl(meth)acrylate
- b) 0 bis 50 Gew.-% Vinylmonomeren mit mindestens einer Hydroxy-, Epoxy-, Carbonsäure-, Carbonsäureanhydrid-, Carbonyl-, Amino- oder Amidogruppe
- c) 0 bis 90 Gew.-% von a) und b) verschiedenen Vinylmonomeren.

Vorzugsweise setzt sich das Acrylatpolymer aus 50 bis 95 Gew.-% a), 5 bis 40 Gew.-% b) und 0 bis 45 Gew.-% c) und besonders bevorzugt aus 50 bis 80 Gew.-% a), 20 bis 40 Gew.-% b) und 0 bis 30 Gew.-% c) zusammen.

Monomere a) sind vorzugsweise C₁-C₈-, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl(meth)acrylate.

Ein Gehalt an Monomeren b) wird z.B. notwendig, wenn das Acrylatpolymere vernetzbar oder selbstvernetzbar sein soll.

Selbstvernetzbare Acrylatpolymere enthalten z.B. N-Methylol(meth)acrylamid, welches über die Methylolgruppen mit sich selbst kondensiert.

Monomere, die eine Vernetzungsfähigkeit des Acrylpolymeren bewirken können, sind insbesondere:

C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, Glycidyl(meth)acrylat, (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, (Meth)acrylamid, Acetoacetyl(meth)acrylat, Acetoacetoxyethyl(meth)acrylat, N-Alkylaminoalkyl(meth)acrylat, z.B. N-Ethylaminoethyl(meth)acrylat und Carbonsäureanhydride, z.B. Maleinsäureanhydrid.

Als Vernetzer für solche vernetzungsfähigen Acrylatpolymere seien z.B. Aminoharze, Epoxidharze, Polyisocyanate und Polyhydrazide genannt.

Weitere Monomere c) sind insbesondere Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, vorzugsweise Styrol oder α -Methylstyrol.

Insbesondere werden die Monomere so gewählt, daß das erhaltene Vinylpolymer eine Glasübergangstemperatur zwischen -45 und +30 °C, besonders bevorzugt zwischen -20 und +10 °C hat. Die Glas-temperatur läßt sich nach üblichen Methoden, z.B. aus der Messung des E-Moduls im Kriechversuch als Funktion der Temperatur oder mit der Differentialthermoanalyse (DTA) bestimmen (s. dazu A. Zosel, Farbe und Lack 82 (1976), 125-134).

Die erfindungsgemäßen Vinylpolymerisate eignen sich insbesondere für Beschichtungsmittel, bevorzugt als Lackbindemittel. Unter anderem aufgrund ihrer relativ geringen Viskosität erzielen die Lösungen bei gleicher Verarbeitungviskosität höhere Feststoffgehalte im Lack. Die erhaltenen Beschichtungen z.B. auf Holz, Metall, Kunststoff und Papier weisen ein gutes Härte/Flexibilitäts-Verhältnis auf.

Weiterhin können die Vinylpolymerisate auch als Bindemittel in Klebstoffen Verwendung finden.

Als Lösungsmittel für die Lackbindemittel eignen sich insbesondere die oben als Lösungsmittel bei der Herstellung der Vinylpolymerisate genannten. Weitere Lösungsmittel sind auch flüssige Polyester, Polyether sowie ethylenisch ungesättigte Verbindungen als Reaktivverdünner. Bei der Verwendung als Lack können diese Lösungen übliche lacktechnische Zusatzstoffe enthalten, z.B. Verlaufhilfsmittel, Pigmente, Farbstoffe, Lichtschutzmittel oder gegebenenfalls auch einen Vernetzer im Falle vernetzbarer Vinylpolymerisate enthalten.

Der Feststoffgehalt der Lösungen im Falle einer Verwendung als Lack beträgt vorzugsweise zwischen 30 und 95 Gew.-%.

Beispiele

Prozente sind Gewichtsprozente

Vergleichsbeispiele V1 und V2 (einstufig)

V1

Monomere: 28.0 % Methylmethacrylat (MMA); 27.0 % Hydroxyethylacrylat (HEA); 0.5 % Acrylsäure (AS); 34.5 % n-Butylacrylat (n-BA); 10.0 % Styrol (S)

Initiator: 3.0 % tertiär-Butylperoktoat (t-BPO); 0.5 % tertiär-Butylperbenzoat (t-BPB)

Lösungsmittel: Butylacetat

Vorlage: 600.0 g Butylacetat

EP 0 575 931 A2

Menge Zulauf 1:	Menge Zulauf 2:
560.0 g Methylmethacrylat	287.0 g Butylacetat
540.0 g Hydroxyethylacrylat	10.0 g Butylperbenzoat
10.0 g Acrylsäure	60.0 g t-Butylperoktoat
690.0 g n-Butylacrylat	
200.0 g Styrol	

Die Vorlage wurde auf 120 °C erhitzt und bis Zulaufbeginn mit Stickstoff gespült. Zulauf 1 wurde dann in 150 Minuten, Zulauf 2 in 165 Minuten bei einer Polymerisationstemperatur von 140 °C zugefahren. Anschließend wurde noch 120 Minuten nachpolymerisiert.

V2

Monomere: 28.0 % MMA; 27.0 % HEA; 0.5 % AS; 34.5 % n-BA; 10.0 % S
 Initiator: 1.5 % Di-tertiär-Butylperoxid (Di-tBP); 1.0 % t-BPO
 Lösungsmittel: Butylacetat
 Vorlage: 800.0 g Butylacetat

Menge Zulauf 1:	Menge Zulauf 2:	Menge Zulauf 3:
828.0 g n-Butylacrylat	200.0 g Butylacetat	55.0 g Butylacetat
648.0 g Hydroxyethylacrylat	36.0 g Di-t-Butylperoxid	24.0 g t-Butylperoktoat
672.0 g Methylmethacrylat		
12.0 g Acrylsäure		
240.0 g Styrol		

Die Vorlage wurde auf 170 °C erhitzt und Zulauf 1 in 150 Minuten und Zulauf 2 in 210 Minuten bei einer Polymerisationstemperatur von 200 °C zugefahren. Anschließend wurde noch 30 Minuten nachpolymerisiert, dann auf 120 °C abgekühlt und Zulauf 3 in 60 Minuten zugefahren. Anschließend wurde noch 60 Minuten bei 120 °C nachpolymerisiert.

Vergleichsbeispiele V3 bis V5 (Mischungen der Einstufenpolymerisate)

Die in den Vergleichsbeispielen V1 und V2 erhaltenen Lösungen wurden wie folgt gemischt:

V3: 300 g V1 und 700 g V2

V4: 500 g V1 und 500 g V2

V5: 700 g V1 und 300 g V2

Vergleichsbeispiele V6 bis V8 (zweistufig, 1. Stufe höhermolekular)

V6 (30 % V1 vorgelegt)

Monomere insgesamt: 34.5 % n-BA; 27.0 % HEA; 28.0 % MMA; 0.5 % AS; 10.0 % S
 Initiator: 1.5 % Di-tBP; 1.0 % t-BPO
 Lösungsmittel: Butylacetat
 Vorlage: 860.0 g V1
 350.0 g Butylacetat

EP 0 575 931 A2

Menge Zulauf 1:	Menge Zulauf 2:	Menge Zulauf 3:
483.0 g n-Butylacrylat	200.0 g Butylacetat	65.0 g Butylacetat
378.0 g Hydroxyethylacrylat	21.0 g Di-t-Butylperoxid	14.0 g t-Butylperoktoat
392.0 g Methylmethacrylat		
7.0 g Acrylsäure		
140.0 g Styrol		

Die Vorlage wurde auf 162 ° C erhitzt und Zulauf 1 in 150 Minuten und Zulauf 2 in 210 Minuten bei einer Polymerisationstemperatur von 200 ° C zugefahren. Danach wurde noch 30 Minuten nachpolymerisiert, auf 120 ° C abgekühlt, Zulauf 3 in 60 Minuten zugegeben und weitere 30 Minuten bei 120 ° C nachpolymerisiert.

V7 (50 % V1 vorgelegt)

Monomere insgesamt: 34.5 % n-BA; 27.0 % HEA; 28.0 % MMA; 0.5 % AS; 10.0 % S

Initiator: 1.5 % Di-tBP; 1.0 % t-BPO

Lösungsmittel: Butylacetat

Vorlage: 1140.0 g V1

150.0 g Butylacetat

Menge Zulauf 1:	Menge Zulauf 2:	Menge Zulauf 3:
276.0 g n-Butylacrylat	150.0 g Butylacetat	50.0 g Butylacetat
216.0 g Hydroxyethylacrylat	12.0 g Di-t-Butylperoxid	8.0 g t-Butylperoktoat
224.0 g Methylmethacrylat		
4.0 g Acrylsäure		
80.0 g Styrol		

Die Durchführung entsprach V6.

V8 (70 % V1 vorgelegt)

Monomere insgesamt: 34.5 % n-BA; 27.0 % HEA; 28.0 % MMA; 0.5 % AS; 10.0 % S

Initiator: 1.5 % Di-tBP; 1.0 % t-BPO

Lösungsmittel: Butylacetat

Vorlage: 1500.0 g V1

Menge Zulauf 1:	Menge Zulauf 2:	Menge Zulauf 3:
155.3 g n-Butylacrylat	150.0 g Butylacetat	50.0 g Butylacetat
121.5 g Hydroxyethylacrylat	6.8 g Di-t-Butylperoxid	4.5 g t-Butylperoktoat
126.0 g Methylmethacrylat		
2.2 g Acrylsäure		
450.0 g Styrol		

Die Durchführung entsprach V6.

EP 0 575 931 A2

Beispiele B1 bis B3 (zweistufig, 2. Stufe höhermolekular)

B1 (30 % V2 vorgelegt)

5 Monomere insgesamt: 28.0 % MMA; 27.0 % HEA; 0.5 % AS; 34.5 % n-BA; 10.0 % S
Initiator: 3.0 % t-BPO; 0.5 % t-BPB
Lösungsmittel: Butylacetat
Vorlage: 600.0 g V2
200.0 g Butylacetat

10

Menge Zulauf 1:	Menge Zulauf 2:
274.4 g Methylmethacrylat	235.0 g Butylacetat
264.6 g Hydroxyethylacrylat	4.9 g t-Butylperbenzoat
4.9 g Acrylsäure	29.4 g t-Butylperoktoat
338.1 g n-Butylacrylat	
98.0 g Styrol	

15

20

Die Vorlage wurde auf 120 °C erhitzt und Zulauf 1 in 150 Minuten und Zulauf 2 in 165 Minuten bei einer Polymerisationstemperatur von 140 °C zugefahren. Anschließend wurde 120 Minuten bei 140 °C nachpolymerisiert.

25

B2 (50 % V2 vorgelegt)

Monomere insgesamt: 28.0 % MMA; 27.0 % HEA; 0.5 % AS; 34.5 % n-BA; 10.0 % S
Initiator: 3.0 % t-BPO; 0.5 % t-BPB
Lösungsmittel: Butylacetat
30 Vorlage: 1000.0 g V2
100.0 g Butylacetat

35

Menge Zulauf 1:	Menge Zulauf 2:
196.0 g Methylmethacrylat	210.0 g Butylacetat
189.0 g Hydroxyethylacrylat	3.5 g t-Butylperbenzoat
3.5 g Acrylsäure	21.0 g t-Butylperoktoat
241.5 g n-Butylacrylat	
70.0 g Styrol	

40

Die Durchführung entsprach B1.

45

B3 (70 % V2 vorgelegt)

Monomere: 28.0 % MMA; 27.0 % HEA; 0.5 % AS; 34.5 % n-BA; 10.0 % S
Initiator: 3.0 % t-BPO; 0.5 % t-BPB
50 Lösungsmittel: Butylacetat
Vorlage: 1400.0 g V2

55

Menge Zulauf 1:	Menge Zulauf 2:
117.6 g Methylmethacrylat	185.0 g Butylacetat
113.4 g Hydroxyethylacrylat	2.1 g t-Butylperbenzoat
2.1 g Acrylsäure	12.6 g t-Butylperoktoat
144.9 g n-Butylacrylat	
42.0 g Styrol	

Die Durchführung entsprach B1.

Bestimmung der mittleren Molekulargewichte M_n und M_w und der Molekulargewichtsverteilung:

Das Gewichtsmittel M_w des Molekulargewichts und das Zahlenmittel M_n des Molekulargewichts wurden durch Gelpermeationschromatographi (GPC) bestimmt, wobei Polystyrol als Standard verwendet wurde

Die Methode ist z.B. beschrieben im Analytiker Taschenbuch Bd. 4, Seiten 433 bis 442 (Berlin 1984).

Bestimmung des Festgehalts (FG) und der Pendelhärte:

Die hydroxyfunktionellen Vinylpolymerisate der Vergleichsbeispiele und Beispiele wurden entsprechend einem OH/NCO-Verhältnis von 1:1 mit Basonat® PLR 8781, einem Polyisocyanatvernetzer der BASF AG, versetzt und mit Butylacetat eine Applikationsviskosität von 20 s (DIN 53 211 Becher 4 mm Auslaufdüse) eingestellt. Die Festgehalte wurden nach DIN V 53 216 1. Teil bestimmt.

Mit einer Rakel wurden auf Glasplatten Beschichtungen mit einer Naßfilmdicke von 200 μm aufgetragen. Die so erhaltenen Lacke wurden 7 Tage unter Normklima gehärtet. Die resultierende Härte der Lacke wurde mittels Pendeldämpfungsmessung nach König (DIN 53 157) bestimmt.

Tabelle: Molekulargewichte der Vinylpolymerisate und Feststoffgehalt und Pendelhärte der Lackformulierungen

Beispiel	Variante	% 1. Stufe/ % 2. Stufe	M _n	M _w /M _n	FG [%]	Pd [s]
V1	einstufig	-	7700	5,6	38,2	173
V2	einstufig	-	2200	2,9	53,8	48
V3	Abmischung	30/70	2800	6,4	46,2	105
V4	Abmischung	50/50	3400	7,1	43,4	132
V5	Abmischung	70/30	4100	7,5	40,0	158
V6	1. Stufe höher- molekular	30/70	2400	8,6	45,1	93
V7	1. Stufe höher- molekular	50/50	2800	10,0	42,0	101
V8	1. Stufe höher- molekular	70/30	4900	14,1	38,6	119
B1	1. Stufe nieder- molekular	30/70	7000	8,9	37,2	183
B2	1. Stufe nieder- molekular	50/50	6000	8,5	39,8	173
B3	1. Stufe nieder- molekular	70/30	3900	3,9	46,8	159

Die Werte in der Tabelle zeigen, daß mit den erfindungsgemäßen Beispielen B1 bis B3 sowohl befriedigende Feststoffgehalte bei gleichzeitig befriedigenden Härten erhalten werden können.

55 Patentansprüche

1. Vinylpolymerisat, erhältlich durch Polymerisation von Vinylmonomeren in mindestens zwei Stufen in einem organischen Lösungsmittel oder in Substanz, wobei in der ersten Stufe 5 bis 95 Gew.-% der

Vinylmonomeren polymerisiert werden und in der zweiten Stufe 5 bis 95 Gew.-% der Vinylmonomeren in Gegenwart des in der ersten Stufe erhaltenen Vinylpolymeren polymerisiert werden, mit der Maßgabe, daß die Polymerisation in der zweiten Stufe unter Bedingungen durchgeführt wird, bei denen sich für die Vinylmonomeren der zweiten Stufe in Abwesenheit des in der ersten Stufe erhaltenen Vinylpolymeren ein gegenüber dem Vinylpolymeren der ersten Stufe um mindestens 1000 höheres mittleres Molekulargewicht M_n ergibt und wobei ein Vinylpolymerisat ausgeschlossen ist, bei dem sich die Vinylmonomeren der 1. Stufe aus 20 Gew.-% Hydroxyethylmethacrylat, 2 Gew.-% Acrylsäure, 41 Gew.-% Styrol und 37 Gew.-% n-Butylacrylat und diejenigen der 2. Stufe sich aus 22 Gew.-% Hydroxyethylacrylat, 76 Gew.-% Ethylacrylat und 2 Gew.-% Acrylsäure zusammensetzen und die Grenzviskositätszahl (gemessen in Chloroform bei 20 °C) des in der 1. Stufe hergestellten Copolymerisats 9,5 ml/g und diejenige des gesamten Vinylpolymerisats 13,4 ml/g beträgt.

2. Vinylpolymerisat nach Anspruch 1, wobei das mittlere Molekulargewicht M_n des in der ersten Stufe hergestellten Vinylpolymeren 500 bis 20 000 beträgt und die Polymerisation der Vinylmonomeren in der zweiten Stufe unter Bedingungen durchgeführt wird, bei denen sich für die Vinylmonomeren der zweiten Stufe in Abwesenheit des in der ersten Stufe erhaltenen Vinylpolymeren ein mittleres Molekulargewicht M_n von 2 000 bis 100 000 ergibt und dieses Molekulargewicht mindestens um 1 000 höher ist, als das des Vinylpolymeren der ersten Stufe.

3. Vinylpolymerisat nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Polymerisation der Vinylmonomeren in der ersten Stufe bei einer Temperatur zwischen 130 und 250 °C und die Polymerisation der Vinylmonomeren in der zweiten Stufe in Gegenwart des Vinylpolymeren der ersten Stufe bei einer Temperatur zwischen 80 und 200 °C durchgeführt wird und die Temperatur in der ersten Stufe mindesten 25 °C höher ist als in der zweiten Stufe.

4. Vinylpolymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei sich die Vinylmonomeren insgesamt zusammensetzen aus

- | | |
|------------------|--|
| a) 10-100 Gew.-% | C_1 - C_{20} -Alkyl(meth)acrylaten |
| b) 0- 50 Gew.-% | Vinylmonomeren mit mindestens einer Hydroxy-, Epoxy-, Carbonsäure-, Carbonsäureanhydrid-, Carbonyl-, Amino- oder Amidogruppe |
| c) 0- 90 Gew.-% | von a) und b) verschiedenen Vinylmonomeren |

5. Vinylpolymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Gewichtsanteil der Monomeren in der 1. Stufe 35 bis 90 Gew.-% und der Monomeren in der 2. Stufe 10 bis 65 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vinylpolymerisat, beträgt.

6. Verfahren zur Herstellung eines Vinylpolymerisats gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vinylmonomeren in mindestens zwei Stufen in einem organischen Lösungsmittel oder in Substanz polymerisiert werden, wobei in der ersten Stufe 5 bis 95 Gew.-% der Vinylmonomeren polymerisiert werden und in der zweiten Stufe 5 bis 95 Gew.-% der Vinylmonomeren in Gegenwart des in der ersten Stufe erhaltenen Vinylpolymeren polymerisiert werden, mit der Maßgabe, daß die Polymerisation in der zweiten Stufe unter Bedingungen durchgeführt wird, bei denen sich für die Vinylmonomeren der zweiten Stufe in Abwesenheit des in der ersten Stufe erhaltenen Vinylpolymeren ein gegenüber dem Vinylpolymeren der ersten Stufe um mindestens 1000 höheres mittleres Molekulargewicht M_n ergibt.

7. Verwendung des Vinylpolymerisats gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 als Lackbindemittel.

8. Mit einem Vinylpolymerisat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 beschichtete Substrate.